

G. F.l. Dr. Jo/Pü.

96 alle... A32
Tr. W., den 24. März 1944
2362

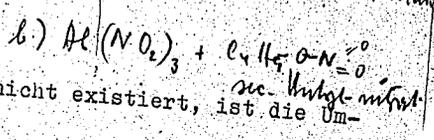
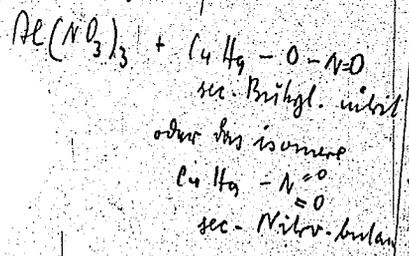
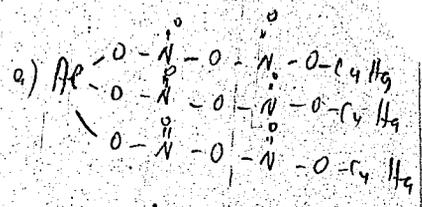
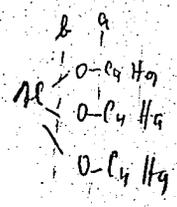
Über die Anlagerung von Stickstoffoxyden an Aluminium-
sek.-Butylat.

Aufgabenstellung:

Lagert sich NO₂ (oder N₂O₄) an Butal unter Halbesterbildung im Sinne der bekannten CO₂-SO₂-Anlagerungen an, bilden sich dabei salpetrige Säureester oder Nitroverbindungen, entstehen Gelatinierungsmittel?

Theoretisches:

Umsetzung ist wie folgt möglich:



Da bis z. Zt. Al(NO₂)₃ nach Gmelin nicht existiert, ist die Umsetzung nach b) unwahrscheinlich.

Experimentelles:

Das Gemisch der Nitrose (N₂O₃ + NO₂) wurde aus Salpetersäure (Dichte 1,4) u. Messingspänen in einer Gasentwicklungsflasche entwickelt und im Luftstrom nach scharfer Trocknung über CaCl₂ (Blaugel. verfärbt sich sofort) u. P₂O₅ in ein Mol Butal (= 246 g) in einer Schöttchen Waschflasche, bei 36°, 50°, 60° und 100° bis zur Gewichtskonstanz d.h. Durchbruch der nitrosen Gase eingeleitet.

Das Butal färbt sich hierbei rot und wird dünnflüssig wie ein

leichtviskoses Öl. In nachgeschalteten Fällen von 0° und -70° wird eine gelbe Flüssigkeit aus dem Luftstrom kondensiert. Die Butalvorlage nimmt an Gewicht ab, weil ein Teil der Reaktionsprodukte abdestilliert. Diese Abnahme der Butalvorlage und Gewichtszunahme bezogen sich auf den Gesamteinsatz an Butal sowie sonstige Einzelheiten aus beiliegender Tabelle.

Ergebnis:

Beim Durchheizen unter Atmosphärendruck gelangt man bei obigen Verfahren nur zu ca. 25-30 gewichtsprozentiger Zunahme, bezogen auf den Einsatz an Butal. Bei vollständigem Umsatz im Sinne der theoretischen Möglichkeiten müsste auf 246 g Butal $6 \times 46 = 276$ g $\text{NO}_2 = 112$ Gewichtsprozent Zunahme gefunden werden.

Interessant ist, dass die Temperaturerhöhung auf die prozentual Zunahme keinen Einfluss hat (einheitlicher einseitiger Reaktionsverlauf!). Versuche den Umsatz unter Druck zu erhöhen (0,1 Mol Butal + 0,1 Mol flüssig $(\text{NO}_2)_2$ in einer Druckflasche gemischt) scheiterten. Die Flasche explodierte über Nacht, obschon bei annähernd 52° der Partialdruck des $(\text{NO}_2)_2$ bzw. $(\text{NO}_2)_2$ erst 4 atü beträgt. Kritische Temperatur des NO_2 annähernd 150°.

Es wurden daraufhin keine weiteren Versuche unter Druck gemacht. Das Kondensat der Vorlagen wurde vereinigt und das gelbrote Öl in der Schottischen Waschflasche mit Eiswasser vorsichtig zersetzt. Dabei bildeten sich eine obere Schicht aus gelbem Öl und eine untere, meist klare Lösung von Alu-Nitrat. Bei Ansätzen bis 50° Reaktionstemperatur blieb der Eindampfdruckstand der wässrigen Schicht, nachdem aus dieser noch mit Äther ein Teil der gelben Verbindung extrahiert war, (was nur wenige Prozent bezogen auf das gesamte Destillat) ^{ausmachte} bei 40° Lufttemperatur im Trockenschrank einigermassen klar löslich.

(Alu-nitrat $\times 9 \text{H}_2\text{O}$).

Die Versuche bei 60° und noch stärker die bei 100° Beladungstemperatur ergaben nach Eiszersetzung erhebliche Anteile an unlöslichem Produkt (Man bedenke, dass das instabile Alu-nitrat $\times 9 \text{H}_2\text{O}$ schon bei 73,5° die erste Umwandlung erfährt, und bei 200° schon praktisch ganz in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ zersetzt ist.

Das Alu-nitrat löst sich ebenfalls in Aceton unter Quellung zu einer klaren Gallerte, die eingedampft, wasserklare feste Produkte liefert (wie Kunstglas durchsichtig). Sobald man diese Alu-nitrat Aceton-Gallerte mit Wasser behandelt, werden die schönen

Kristalle trübe.

Die gelbe Flüssigkeit besteht, wenn der Ansatz mit Eiswasser aufgearbeitet wird, aus Fraktionen von 60° bis 62°, 66-68°, 88-90° und 90-100° (s. 02/4 - 02/7). Die letzte Fraktion wurde als sek.-Butalalkohol indentifiziert. Die Fraktion 60-62 siedet, wenn sie scharf nachgetrocknet wird bei 68°. Wenn aber, wie es zuletzt immer erprobt wurde, der Ansatz nicht über Eis zersetzt, sondern destillativ bis 120° aufgearbeitet wurde, ergab sich (Versuch 02/9) ein konstant siedendes Produkt von 67° Siedetemperatur einheitlich! Molgewicht 99-98 (kryoskopisch in Benzol) (V.Z. 130-180, nicht konstant, unter Entwicklung von nitrosen Gasen! $N_2 = \dots\%$ d 15/4 0,870. Eine Alkoholfraktion 95-100° tritt hierbei nicht auf!

*hier ist
+ dosiert*

Wichtig ist, dass bei dieser Aufarbeitung 39 Gewichtsprozentzunahme bezogen auf eingesetztes Butal erzielt und als einheitliche Fraktion von 67° gewonnen werden. Bei diesem Umsatz schätzungsweise (35-40 Gewichtsprozent) erstarrte der Inhalt der Schottischen Flasche mehrmals (unter schwacher Explosion) zu einer braunroten festen die nicht mehr wasserlöslich war. (Gemisch von Alu-oxyd, -hydroxyd und nitrat und dessen Abbauprodukten. *Wen*)

überraschen

Zum Vergleich die physikalischen Daten von sec.-Butyl-nitrit

Kp₇₆₀ w 65 - 70°
 d 15/4 = 0,873 Molgew. 102
 $N_2 = 13,8\%$ (VZ *Nov.* 545) *nicht durchföhrbar!*

Zur Erhärtung der eindeutigen Nitritbildung wurde das sec.-Butyl-nitrit wie folgt dargestellt: 0,5 Mol Na NO₂ in gesättigter wässriger Lösung + 0,5 Mol sec.-Butylalkohol werden unter intensiven Rührens bei guter Aussenkühlung mit 86 ccm HCl (D 1,19) versetzt. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere wurde gewaschen, getrocknet und destilliert. Es wurden 79% von sec.-Butylalkohol zu sec.-Butyl-nitrit umgesetzt. Das Produkt siedete ebenfalls konstant bei 67°. d 15/4 0,871 (V.Z. -158!) (Beweis für die Unzulänglichkeit der V.Z. bei salpatrig-Säureester).

Ergänzend wurden Vorproben auf Nitroverbindungen angestellt, die negativ verliefen. Das Cl mit wenig konzentrierter KOH *Neut* versetzt, löst sich und ergab mit Äther durchgeschüttelt auf Zusatz von Fe Cl₃ keine Rotfärbung. (aci Form der sec.-Nitroverbindungen sind rot (Konowalofsoche Reaktion). Eine Probe gesättigter alkalischer

Na NO₂-Lösung + H₂SO₄: keine Rotfärbung (Pseudonitrole!).

Zusammenfassung:

Bei der Anlagerung von nitrosen Gasen an sec.-Alu-Butylat entsteht einheitlich der Ester der salpetrigen Säure, der bei 67° konstant siedet. Nitroverbindungen werden keine gebildet. Die Ausbeute kann durch destillative Aufarbeitung statt Eiswasserzersetzung ohne Auftreten von azeotropen Fraktionen in vorteilhafter Weise bis auf 40% gesteigert werden.

Bis 50° Reaktionstemperatur entstehen weitgehends in Wasser echt, in Aceton gallertartige Lösungen von Alu-nitrat.

Präparat ^{abgeleitet} gewinnt man sec.-Butylnitrit mit 80%igem Umsatz billig aus sec. Butylnitrit und Natriumnitrit und HCl (D 1,19) // Sonderver-
suche:

Ein Vorversuch, MEK mit Luftsauerstoff, dem nitrosen Gasen, beige-
misch sind, zu Diacetyl zu oxydieren, führte bei 0° Aussentempe-
ratur, (überraschend) zu einem gelben Öl folgender Kennzahlen.

Säurezahl 540 = (58% Essigsäure)
D 15/4 1, 111
Diacetyl 14,3%

Jan

Drs. Nr.	Pitak. Lage	min. by Temp. in mm	Vorlag Δ p	Füllw. 0°C	Pitak. Lage (mm)		Tesch. Nr.		No. 2 - Auslagerung an Pitak. 2386	16/10/44		
					(a)	(b)	I	II				
02/4	246 pt	7 Stunden	+ 0	-70°C	38cm ²	89-102°C	141cm ²	71 pt	193 pt	Frage. 80-89°C + 89-102		
02/7	246	4'50'	- 4 pt	57 pt	50cm ²	95-97°C	159cm ²	75 pt	203 pt	Pitak. mit Lage, pedline, rot stark in air in end		
02/5	246 pt	4'30'	- 27 pt	87 pt	30cm ²	23cm ²	128 pt	75 pt	203 pt	Das pitak. wird bis jetzt		
02/6	246 pt	1'50'	- 60 pt	120 pt	60-62°C	81-85°C	87-98°C	140 pt	196 pt			
02/8	246 pt	6'45'	- 25 pt	94 pt	60-62°C	66-8-100°C	124 pt	190 pt	238%	Das 67 Stunden experiment - artige 2-3-4-5-6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000		
02/9	246 pt											

Versuch mit Temperat. 100°C
 1 Mol Pitak + 3 Mol Mand. NO₂
 mit perleite (Explosion)